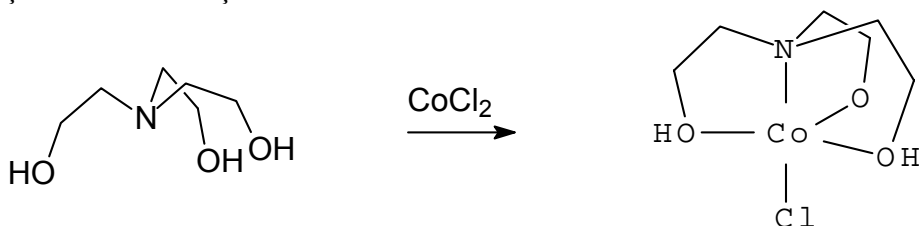


# COMPOSTOS DE COBALTO E COBRE COM TRIETANOLAMINA.

Guilherme Sartori Miranda de Araújo, Stanlei Ivair Klein – Química – Bacharelado  
Química - Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara

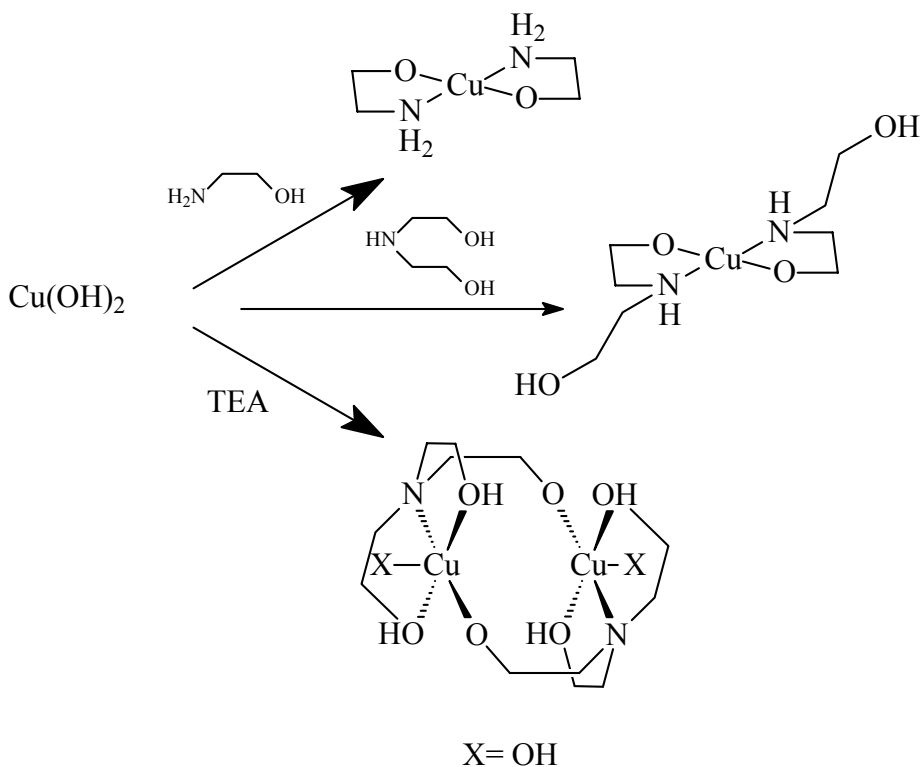
## Introdução

A química da interação entre a trietanolamina (TEA) e sais dos metais cobre e cobalto parece ter se iniciado com os trabalhos de Duff e Steer, no início dos anos 30 [1]. Já naquela época aqueles autores afirmavam que o cloreto de cobalto dissolvido em água, a 40 °C, formava o monocloro complexo  $\text{ClCoOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , oriundo da perda de uma molécula de HCl pela desprotonação de um dos braços da trietanolamina:

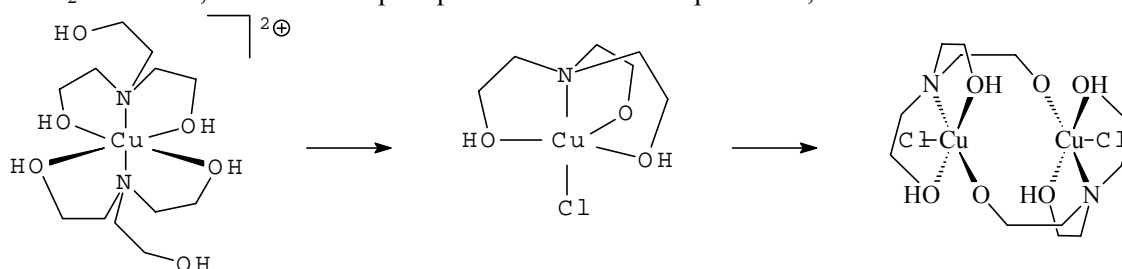


A tendência para a desprotonação da TEA por coordenação com haletos metálicos foi logo em seguida confirmada por Hieber e Levy [2] Kuge e Shoichiro [3]. Eles mostraram que, enquanto os nitrato ou sulfatos de cobalto, cobre e níquel formavam compostos do tipo  $[\text{M}(\text{TEA})_2]\text{X}_{1,2}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$ ), os haletos de zinco, cobalto e cobre, não os de níquel, ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) também pareciam ser coordenados por apenas uma TEA mono desprotonada, formando compostos do tipo  $[\text{M}(\text{TEAH})\text{X}]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Reações de desprotonação, motivadas pela ação ácido-base de hidróxido de cobre e etanolaminas, foram descritas por Artemenko [4]. Em seu artigo, ele descreve as seguintes transformações:



Dotson e Sen também relataram a formação dos compostos cristalinos  $M(\text{TEA})_2\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ); ainda mais, aqueles autores foram capazes de identificar o dímero  $[\text{CuCl}(\text{TEAH}_2)]_2$ , que teria a estrutura do dímero proposto por Artemenko, só que, desta feita, com  $X = \text{Cl}$  [5]. Experimentalmente, todos os compostos  $[\text{Cu}(\text{TEAH}_2)\text{Cl}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{TEAH}_2)\text{Cl}]_2$  e  $[\text{Cu}(\text{TEA})_2]\text{Cl}_2$  pareciam ser provenientes da mesma receita experimental, que era aquecimento de soluções de  $\text{CuCl}_2$  em álcool, filtrando-se o precipitado resultante. Em particular, a interessante conversão:



nunca foi completamente demonstrada, nem a síntese do dímero foi claramente estabelecida, por nenhum dos autores, até então. Follner determinando a estrutura molecular e cristalina de  $[\text{Co}(\text{TEAH}_2)\text{Cl}]$ , mostrou-a ser uma bipirâmide trigonal [6]; essa mesma estrutura foi confirmada por dois outros grupos de pesquisa [7], [8].

## Resultados e Discussão

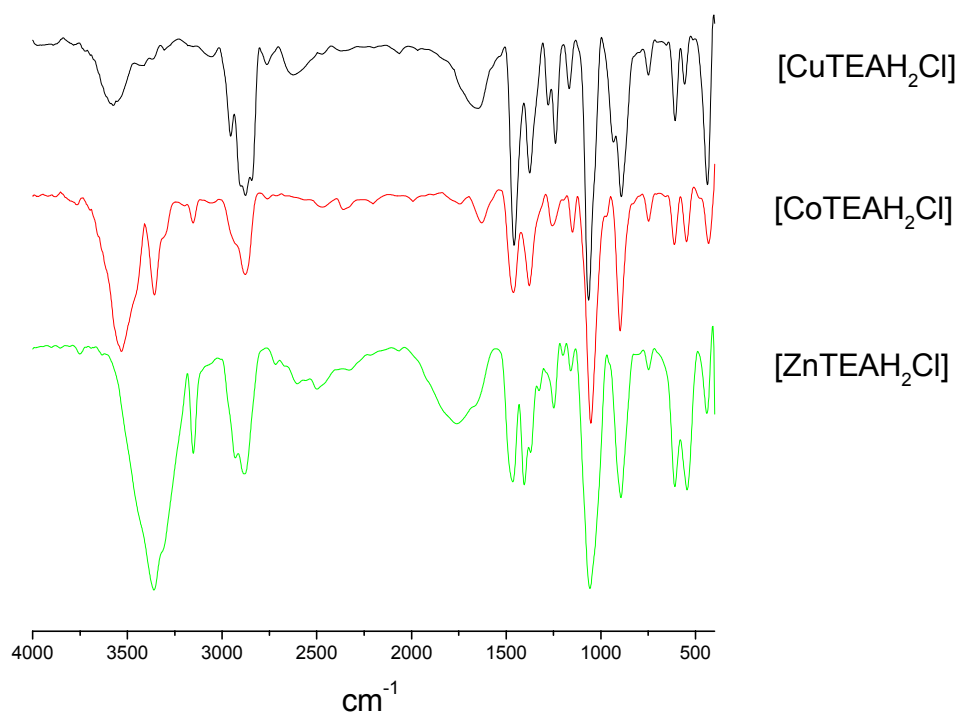


Figura 1

No início dos trabalhos de nosso grupo com os sistemas, Co,Cu,TEA, entendeu-se seguir os protocolos de Sen e Dotson, que afirmavam produzir compostos daqueles metais com TEA a partir da interação dos cloretos dos metais e TEA em álcool a altas temperaturas[5]. Entretanto, ao adicionarmos um ou dois equivalentes de TEA a soluções alcoólicas concentradas de  $MCl_2$  ( $M = Co, Cu, Zn$ ; 0,5g em 20 ml) sob agitação a temperatura ambiente, já ocorria um precipitado, verde para Cu e roxo para Co, incolor para o zinco. A semelhança entre os espectros de IV dos três compostos é marcante, indicando que os compostos são isomórficos (Figura 1). Logo, o composto dimérico reportado por Sen e Dotson deve, muito provavelmente, ser, de fato, o monomérico  $[CuTEAH_2Cl]$ . Restava portanto preparar o segundo composto reportado por Sen e Dotson, o que foi conseguido adicionando-se um excesso de TEA à soluções alcoólicas diluídas de  $CuCl_2$ . O espectro de IV do complexo  $[Cu(TEA)_2]Cl_2$  é mostrado na Figura 2, comparado com o do monomérico  $[CuTEAH_2Cl]$ .

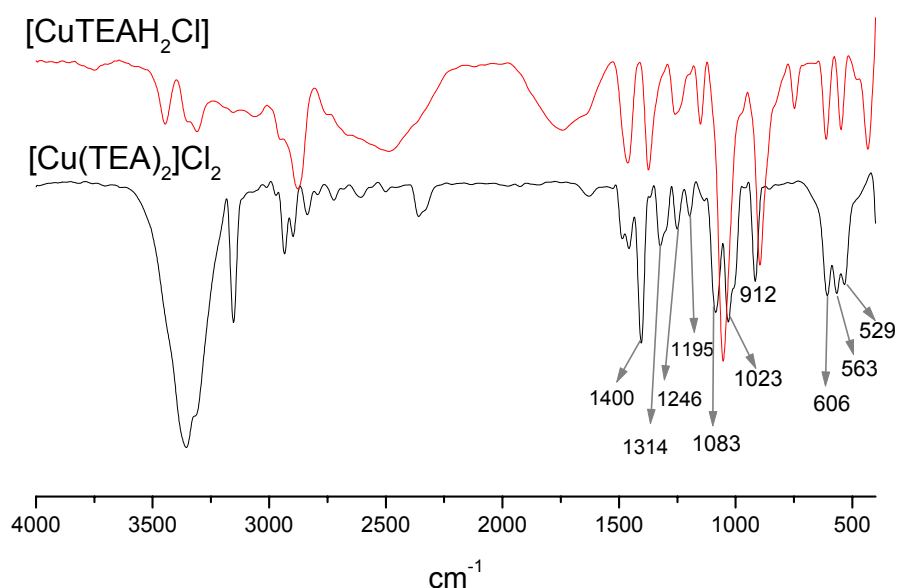


Figura 2

Recentemente, Vassilyeva, Kokozay e colaboradores, aquecendo uma solução de cloreto de chumbo e cobre metálico em DMSO contendo TEA, afirmaram ter preparado um material polimorfo de composição contínua  $[Cu^I(TEAH)Cl]_x[Cu^{II}(TEAH_2)C]_y$ , que seria idêntico a  $[Cu(TEAH_2)Cl]$  para  $x = 0$  [7]; os autores apresentaram a estrutura cristalina do polimorfo, que, de fato, era semelhante a do pentacoordenado, trigonal bipiramidal  $[Cu(TEAH_2)Cl]$ . Não surpreendentemente, os detalhes de infravermelho das misturas fornecidos por aqueles autores correspondem fielmente aos detalhes aqui reportados para o composto  $[CuTEAH_2Cl]$ . Para investigar a possibilidade da existência de um polimorfo de cobre (I), que deveria produzir um espectro de IV semelhante aos aqui obtidos, preparamos uma amostra de  $CuCl$  a partir de um procedimento tradicional; a uma suspensão daquele sólido branco em água, sob forte agitação, foi então adicionado um excesso de trietanolamina, causando a rápida formação de uma suspensão contendo um estranho sólido marrom, produzido em proporções quantitativas. Esse sólido, inicialmente tratado como possivelmente sensível ao ar, acabou mostrando-se completamente estável, porém seu espectro de  $^{13}C$  MAS não pode ser obtido, provavelmente por conter traços de

cobre (II), paramagnético, o que certamente inviabilizaria tal experimento. O novo sólido marrom tem características físicas um tanto diferentes dos outros compostos de TEA até então obtidos, pois além de ser insolúvel em todos os solventes comuns do laboratório, é também insolúvel em água. Esse interessante composto ainda está sendo estudado, mas seu espectro de IV possui todas as bandas necessárias para um complexo CuTEA, porém com as intensidades das bandas completamente alteradas, ou seja, as bandas médias e fortes do alcoolato foram substituídas por bandas fracas e muito fracas, enquanto que a banda a  $626\text{ cm}^{-1}$ , atribuível a um dos estiramentos Cu-N tornou-se a banda mais forte do espectro desse novo composto. A mudança das intensidades das bandas, mas não de diferenças sensíveis nas frequências relativas, indica que o novo composto deve ser isoestrutural a  $[\text{CuTEAH}_2\text{Cl}]$ , porém sem o braço alcoolato, o que certamente deve maximizar os estiramentos da “gaiola”  $\text{NCuO}_3$ , favorecendo portanto o estiramento Cu-N. Uma comparação dos espectros de IV dos dois compostos é mostrada na Figura 3; a esse novo composto nós atribuímos a estrutura  $[\text{CuTEACl}]$ .

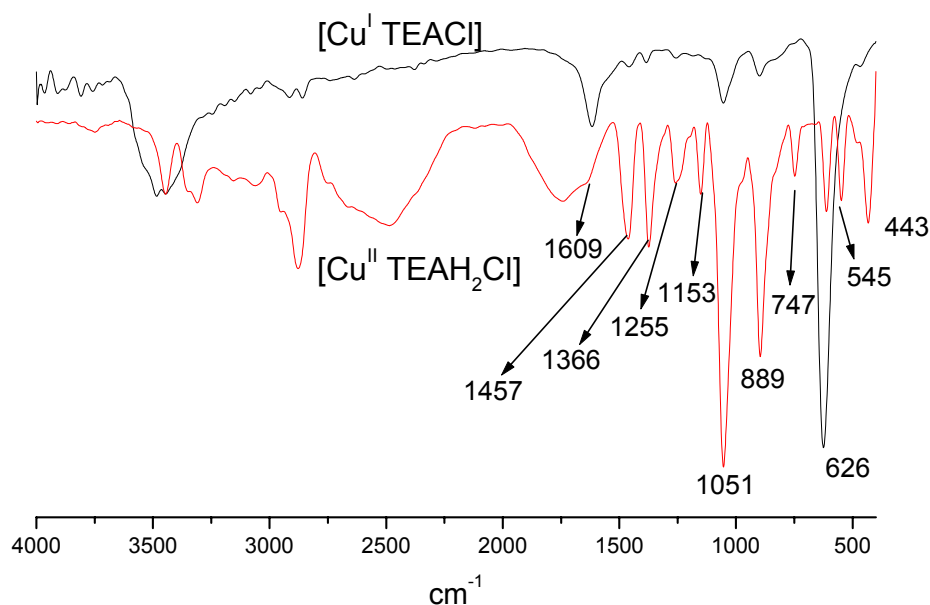


Figura 3

#### Referências

- 1.- Duff, J. C.; Steer, E. H. J. Chem. Soc. (1932) 2861.
- 2.- Hieber, Walter; Levy, Ernst. Z. Anorg. Allgem. Chem. (1934), 219.
- 3.- Kuge, Y., Yamada, S., Bull. Chem. Soc. Japan (1969), 42, 2552.
- 4.- Artemenko, M. V. Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (1963), 29, 571; CA: 59:46357.
- 5.- Sen, B.; Dotson, R. L., J. Inorg. Nucl. Chem. (1970), 32, 2707; Dotson, R. L.; Sen, B. J. Inorg. Nucl. Chem. (1970), 6, 497.
- 6.- Follner, H. Monatsh. Chem. (1971), 102, 245.
- 7.- Kovbasyuk, L. A.; Vassilyeva, O. Y.; Kokozay, V. N.; Chun, H.; Bernal, I.; Reedijk, J.; Van Albada, G.; Skelton, B. W. Crystal Engineering (2001), 4, 201.
- 8.- Viossat, B.; Khodadad, P.; Rodier, N.; Caliot, M. Acta Crystallogr. (1985) C41, 535.

Bolsa: CNPQ